

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] this invention relates to the rubber constituent which contains the partial ester of a polycarboxylic acid or its salt as a vulcanization accelerator in sulfur, an accelerating agent, for example, a thiuram, and thiazoles or these combination, and a row in addition to the well-known usual additive and which can be vulcanized for a rubber engineer at the use for vulcanizate manufacture of this kind of rubber constituent again at the manufacture method of this kind of rubber constituent.

[0002] It is well-known to being the matter which a vulcanization accelerating agent shortens a curing time, or makes it possible to vulcanize at low temperature. Ur Mann industrial-chemistry encyclopedia (Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie), ** 3 A version and URUBAN UNTO fur coat RUTSUEMBERUKU 1957 and 383 (Urban & Schwarzenberg, Munich-Berlin) Please refer to below a page. In order to fully demonstrate the activity of a vulcanization accelerating agent, an additional accelerating agent is often used and; organic or a desirable inorganic activator is also added. The inorganic activator used is mainly a metallic oxide, and its zinc oxide is desirable.

[0003] the vulcanization accelerating agent which the so-called "EV-system" (EV = efficient vulcanization) is often used for sulfur vulcanization, and is used -- many cases -- a thiuram compound (for example, tetramethylthiurammonosulfide), for example, tetrapod alkyl thiuram monosulfide, and tetrapod alkyl thiuram tetrasulfide (for example, tetramethyl thiuram tetrasulfide) -- and it is tetrapod alkyl thiuram disulfide (for example, tetramethylthiuramdisulfide called TMTD below by this detailed letter) preferably these thiuram compounds -- again -- the outstanding effect -- therefore -- although called a super-accelerating agent --; -- especially these produce the good heat air resistance nature of the vulcanizate manufactured under the existence

[0004] When vulcanizing in a thiuram system in a sulfur system especially in a surprising thing, it was found out here that the rubber constituent connected with the partial ester, the compression hardenability not only having good processability preferably the half-ester of a dicarboxylic acid and by adding especially the zinc salt but good, and the vulcanizate that divides and also has good air-oven-ageing nature of a polycarboxylic acid is obtained.

[0005] Therefore, this invention is noting that it is based on the amount of the rubber which a weight percent uses. 0.1 or -- 2 Arbitration of Weight % -- Sulfur of Configuration of Sulfur Donator, and 1 or - - 4.5 Vulcanization Accelerating Agent of Weight % -- 0.5 [and] or -- 6 weight % -- desirable -- 1 -- or -- 4 Weight % ** [there is especially no 1] 3 Contain the polycarboxylic-acid partial ester of weight %, or its salt. Natural rubber, a polychloroprene, a polybutadiene, a polyisoprene, styrene / butadiene copolymer, It is related with the rubber constituent which makes a basis a butadiene/olefine copolymer, acrylonitrile / diene copolymer, or an acrylic ester / diene copolymer and which can be vulcanized.

[0006] The rubber used according to this invention is the well-known matter, for example, is Hoffmann's (W.Hofmann) "nitrile-rubber (Nitrilkautschuk)" Berlin association (Berliner UnionStuttgart) 1965. Moreover, the Ur Mann industrial-chemistry encyclopedia, ** which were published by chemistry publication (Verlag Chemie, Weinheim) 4 A version and 13 It is indicated by "synthetic rubber (Synthetischer Kautschuk)" of a volume (1977).

[0007] the rubber suitable for the method given in this invention -- general -- 10 or -- 150 -- desirable -- 25 or -- 80 (ML 1+4)/100 degree C It has MUNI viscosity (DIN 53 523).

[0008] This rubber can also be used as mixture of various rubber again.

[0009] Besides a thiazole, a thiuram can also be used as a vulcanization accelerating agent. a thiuram -- especially -- 1 -- or -- 3.5 weight % -- desirable -- 1 -- or -- 2.5 It is used as an accelerating agent in the amount of weight %. criteria [rubber / which uses a thiazole accelerating agent] -- carrying out -- 0.5 or -- 3.0 weight % -- desirable -- 0.5 or -- 2.0 It is used in the amount of weight %. These accelerating agents can be used also as mixture, even if independent.

[0010] what becomes the combination of an accelerating agent from several sorts of each accelerating agents -- for example, -- 2.5 Weight % TMTD 2 Weight % CBS What becoming is possible (see the chapter of an "example").

[0011] a desirable thiuram accelerating agent -- for example, the alkyl group -- general -- 1 or 4 an individual -- desirable -- 1 -- or -- 2 Tetrapod alkyl thiuram monochrome - which has the carbon atom of an individual and -- although a polysulfide is contained -- a substituent -- annular aliphatic series -- aromatic or aroma -- an aliphatic thing is also possible

[0012] Especially in a desirable thiazole accelerating agent, it is 2-mercaptobenzothiazole, dibenzothiazyl disulfide, and benzo thiazyl-2-cyclohexyl SURUFENAMIDO (CBS). Benzo thiazyl-2-^{**} 3 Butyl SURUFENAMIDO (TBBS), an N-morpholino thio-2-benzothiazole (MBS), benzo thiazyl-2-diisopropyl SURUFENAMIDO (DIBS), benzo thiazyl-2-^{**} 3 Amyl SURUFENAMIDO (AMZ), benzo thiazyl dicyclohexyl SURUFENAMIDO (DCBS), and morpholino thiocarbonyl sulfene MORUHORIDO (OTOS) are contained.

[0013] As already stated above, polycarboxylic-acid partial ester can be used also in the configuration of the salt again. Especially the polycarboxylic-acid partial ester of isolation can be used when a rubber constituent contains the reactant oxide of the suitable metal which is well-known to the rubber engineer.

[0014] The polycarboxylic-acid partial ester used as a vulcanization accelerator and its salt are G preferably. And it is tricarboxylic-acid partial ester (the case of dicarboxylic-acid ester the case of half-ester and tricarboxylic-acid ester diester). this -- an aliphatic dicarboxylic acid -- especially -- 4 or -- 10 Carbon atom of an individual. What [it has] (preferably an adipic acid especially a succinic acid, and a glutaric acid) an annular aliphatic C8-C12-dicarboxylic acid (for example, a tetrahydrophthalic acid --)

Aliphatic series of hexahydrophthalic acid A C6-C12-tricarboxylic acid (for example, citric acid), row C8-C14-BENZENJI - And tricarboxylic acid (a phthalic acid, an isophthalic acid, a terephthalic acid, a trimelic acid, trimellitic acid) C1-C18 -- desirable -- An esterification product with C4-C18-alcohol is contained. For an alcoholic component, aliphatic series, annular aliphatic series, and aroma aliphatic series or an aromatic thing is possible. Even if these contain the olefin (annular) nature C=C double bond, they may contain the halogenation machine, for example, a chlorination machine, and even if it is a straight chain, there may be branching. In an alcoholic desirable component, they are a methanol, an isopropanol, n-, and ISO. - And ^{**} 3 A butanol, a hexanol, an octanol, a decanol, a dodecanol, a stearyl alcohol, a cyclohexanol, benzyl alcohol, and phenols are contained, and succinic-acid monochrome octyl ester, glutaric-acid MOBUCHIRU ester, and especially monochrome octyl ester are desirable.

[0015] The cation of the salt of the partial ester used according to this invention is preferably guided to alkali metal and alkaline earth metal, and a row from zinc, and especially its zinc salt is desirable.

[0016] If required for a vulcanization assistant row, an activator, a bulking agent, for example, carbon black, a plasticizer, the aging tightness matter, and/or processing aid can be added before vulcanization in the usual amount to rubber.

[0017] The most important inorganic activators are a metallic oxide, especially a zinc oxide. In each case, a magnesium oxide or a calcium hydroxide can also be used.

[0018] To the processing aid to be used, a fatty acid, for example, stearin acid, is possible. Mixture of each component can be performed in usual mixed equipment.

[0019] ^{**} [desirable mixed equipment is the usual kneading machine and roller which are used in rubber industry, an internal mixer, and a mixed extruder and generally these do not have per second 1] 1000 ^{**} [there is no per second 1 preferably] 200 It operates by the shear rate.

[0020] The required "degree of massive temperature" is obtained with the temperature of cooling water or rotational speed, and the degree of restoration according to the specific mixed equipment to be used also about manufacture of a rubber constituent given [by this invention mixing each component further] in this invention.

[0021] vulcanization 100 or -- 200 degrees C desirable -- 120 or -- 180 degrees C temperature -- it is -- arbitrary -- 10 or -- 200 It can perform under the pressure of a bar.

[0022] Generally, although the vulcanization nature which was excellent in this rubber constituent especially compression hardenability, and air-oven-ageing nature are obtained even when they have no heat adjustment processing, they may often be improved by heat adjustment processing. The vulcanizate obtained according to this invention is clearly [not only a good mechanical property but the resistance over compression hardenability, recuperability, and heat air] suitable for all the especially important purpose. Although this suits at the product of the auto industry, for example, the product under a bonnet, a seal, a hose, a film, rubber-metal parts, a buffer, and a brake system at a row, the product, for example, the seal, used by the petroleum industry, it may also suit the product, roller, and drum of machine industry.

[0023] "the vulcanization and the vulcanization assistant (Vulkanisationund Vulkanisations-hilfsmittel)" (published by the Beyer company (Bayer AG, Leverkusen) for 1965 year) which are Hoffmann (W.Hofmann) in this case although this vulcanizate is suitably used also in the field of a latex again, and 123 Special criteria must be observed about processing as described below at the page.

[0024]

[Example] 45 The butadiene/acrylonitrile copolymer (pel BUNAN (Perbunan) N 3307 NS of a Beyer company) which has ** MUNI viscosity were used as rubber for the following examples.

[0025] Manufacture of a rubber constituent is the polymer of :above carried out as follows to the beginning The sulfur of requirements, and 40 degrees C It mixed with the roller for the laboratories of roller temperature. Subsequently, it is [each of other component and the zinc salt of half-ester, and] this batch at the kneading in a plane for laboratories 40 degrees C With a circulating water temperature 3.5 It is; abbreviation which did not mix the accelerating agent here although it mixed between parts. 135 degrees C The degree of massive temperature was reached. It is this after discharging a massive object. 100 to 105 degree C It cooled and the accelerating agent was added. This constituent is again discharged after 1 minute, and it is one half. Equipment was vacated after the part.

[0026] As it was shown in the table, vulcanizate was manufactured in the press.

[0027]

[Table 1]

Fruit ** Example . A B C D E NBR1 100 100 100 100 100 sulfur 2 0.3 0.3 0.3 0.2 0.2 stearin acid 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 zinc oxides 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 carbon black N 500 45 45 45 45 45 styrene-ized diphenylamine 4 1.5 1.5 1.5 1.5 Zinc salt of the 1.5 mercapto benzimidazole 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0TMTD6 2.5 2.5 2.5 2.5 2.5CBS7 2.0 2.0 2.02.0 Zinc salt of 2.0 succinic-acid octyl half ester - 2 - - Zinc Salt of - Glutaric-Acid Octyl Half Ester - - 2 - 2 MUNI viscosity, ML 1+4 / 100 degrees C 77 77 78 77 77 vulcanization 20 A part / 160 degrees C, and 2 mm Board (S2 rod-like structure) (DIN 53 502 and 53504) tensile strength (MPa) 25 24 23 25 It is elongatedness at the time of 23 fracture (%). 527 507 498 592 516 moduli M100 (MPa) 3.2 3.3 3.3 3.0 3.0 moduli M300 (MPa) 14.3 14.014.0 12.7 12.5 degrees of hardness, Shore A66 68 68 67 68DIN 53 517 Sample body II Compression hardening 70 to depend Time / 100 degrees C (%) 18.5 17.5 16.5 21.5 19.070 Time / 125 degrees C (%) 28.0 27.5 27.0 33.0 Inside of a 30.5 areole-like furnace 135 degrees C Air oven ageing which can be set (at the time of % fracture tensile-strength F and preservation of the initial value of elongatedness D): 10 After a day Frel (%) 78 102 9980 10210 After a day Drel (%) 25 37 39 Matter 1 used 22 45 Pel BUNAN of a Beyer company N 3307 NS2 Sulfur of the Spider brand (insoluble sulfur) 3) zinc oxide of a Beyer company RS4 BURUKA NOx (Vulkanox) DDA 5 of a Beyer company BURUKA NOx of a Beyer company ZMB 26 Bull KACHITTO (Vulkacit) thiuram of a Beyer company C7 Bull KACHITTO of a Beyer company CZ this invention -- the Lord -- the feature and the mode are as follows

- [0028] 1. ***** [Percentage is Based on Specific Rubber Supplied to Process] 0.1 or -- 2 The sulfur (arbitrarily configuration of a sulfur donator) of weight %, and 1 or -- 4.5 The vulcanization accelerating agent of weight %, and 0.5 or -- 6 Rubber constituent which makes a basis the natural rubber and the polychloroprene containing the polycarboxylic-acid partial ester of weight %, or its salt, a polybutadiene, a polyisoprene, styrene / butadiene copolymer, a butadiene/olefine copolymer, acrylonitrile / diene copolymer; or an acrylic ester / diene copolymer and which can be vulcanized.
- [0029] 2. It is characterized by using the salt of the partial ester of a dicarboxylic acid and/or a tricarboxylic acid. 1 Rubber constituent of a publication.
- [0030] 3. ** [the alcoholic component of the above-mentioned partial ester does not have 1] 18 It is characterized by containing the carbon atom of an individual. 1 Rubber constituent of a publication.
- [0031] 4. The acid component of the above-mentioned partial ester is characterized by choosing from a series of aliphatic dicarboxylic acids. 1 Rubber constituent of a publication.
- [0032] 5. the acid component of the above-mentioned partial ester -- a series a C8-C14-benzene dicarboxylic acid -- and -- It is characterized by choosing from a C8-C14-benzene tricarboxylic acid. 1 Rubber constituent of a publication.
- [0033] 6. It is characterized by using the zinc salt of the partial ester of a dicarboxylic acid and/or a tricarboxylic acid. 1 Rubber constituent of a publication.
- [0034] 7. it consists of mixing each above-mentioned component 1 or -- 6 The manufacture method of the rubber constituent a publication.
- [0035] 8. 1 ** [there is nothing] 6 Use for vulcanizate manufacture of the rubber constituent of a publication.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-057040
(43)Date of publication of application : 01.03.1994

J1017 U.S. PTO
09/923533
08/08/01

(51)Int.Cl.

C08L 21/00
C08J 3/24
C08K 3/06
C08K 5/10
C08K 5/36

(21)Application number : 05-017831

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 11.01.1993

(72)Inventor : THOERMER JOACHIM
ENGELS HANS-WILHELM
SCHOLL THOMAS

(30)Priority

Priority number : 92 4200907 Priority date : 16.01.1992 Priority country : DE

(54) VULCANIZABLE RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a vulcanizable rubber compsn. contg. sulfur, a vulcanization accelerator and a carboxylic acid partial ester (salt), using natural rubber or various synthetic rubbers as a base and having good processability, compression curability and hot air ageability.

CONSTITUTION: Base rubber such as natural rubber, polychloroprene, polybutadiene, polyisoprene, a styrene/butadiene copolymer, a butadiene/olefin copolymer, an acrylonitrile/diene copolymer or an acrylic ester/diene copolymer is blended with 0.1-2 wt.%, based on the rubber, of sulfur optionally in the form of a sulfur donor, 1-4.5 wt.%, based on the rubber, of a vulcanization accelerator (e.g. tetramethylthiuram monosulfide) and 0.5-6 wt.%, based on the rubber, of a polycarboxylic acid partial ester or its salt (e.g. octyl succinate half-ester or zinc salt) to obtain the objective vulcanizable rubber compsn.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-57040

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 21/00	K C U	8218-4 J		
C 0 8 J 3/24	C E Q Z	9268-4 F		
C 0 8 K 3/06				
5/10	K D B	7242-4 J		
5/36	K D N	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5-17831	(71)出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国51368 レーヴァークー ゼン1番バイエルヴェルク
(22)出願日	平成5年(1993)1月11日	(72)発明者	ヨアヒム・テルマー ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルク ゼン・エミール・ノルデーシュトラッセ39
(31)優先権主張番号	P 4 2 0 0 9 0 7 . 3	(72)発明者	ハンス・ビルヘルム・エンゲルス ドイツ連邦共和国デー5014ケルベン3・デ イツカイヒャーフエルト12
(32)優先日	1992年1月16日	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 加硫可能なゴム組成物

(57)【要約】

【構成】 百分率が工程に投入される特定のゴムを基準にしたものであるとして、0.1 ないし 2 重量%の(任意に硫黄供与体の形状の)硫黄、1 ないし 4.5 重量%の加硫加速剤、および0.5 ないし 6 重量%のポリカルボン酸部分エステルまたはその塩を含有する、天然ゴム、ポリクロロブレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン/ブタジエン共重合体、ブタジエン/オレフィン共重合体、アクリロニトリル/ジエン共重合体またはアクリル酸エステル/ジエン共重合体を基剤とする加硫可能なゴム組成物。

【効果】 良好な加工性を有するのみでなく、良好な圧縮硬化性および、とりわけ、良好な熱空気老化性をも有する加硫物につながるゴム組成物が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 百分率が工程に投入される特定のゴムを基準にしたものであるとして、0.1 ないし 2 重量%の（任意に硫黄供与体の形状の）硫黄、1 ないし 4.5 重量%の加硫加速剤、および0.5 ないし 6 重量%のポリカルボン酸部分エステルまたはその塩を含有する、天然ゴム、ポリクロロブレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン/ブタジエン共重合体、ブタジエン/オレフィン共重合体、アクリロニトリル/ジエン共重合体またはアクリル酸エステル/ジエン共重合体を基剤とする加硫可能なゴム組成物。

【請求項2】 上記の各成分を混合することよりなる請求項1記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載のゴム組成物の加硫物製造用の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、ゴム技術者にとっては公知の通常の添加剤に加えて硫黄、加速剤たとえばチウラムおよびチアゾールまたはこれらの組み合わせ、ならびに加硫促進剤としてのポリカルボン酸の部分エステルまたはその塩を含有する加硫可能なゴム組成物に、この種のゴム組成物の製造方法に、また、この種のゴム組成物の加硫物製造用の使用に関するものである。

【0002】 加硫加速剤が加硫時間を短縮する、または加硫を低温で行うことを可能にする物質であることは周知されている。ウルマン工業化学事典 (Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie), 第3版, ウルバン・ウント・シュバルツェンベルク (Urban & Schwarzenberg, Munich-Berlin) 1957, 383 ページ以下を参照されたい。加硫加速剤の活性を十分に発揮させるためには付加的な加速剤がしばしば使用され; 有機または、好ましくは無機の活性剤も添加される。使用される無機活性剤は主として金属酸化物であり、酸化亜鉛が好ましい。

【0003】 いわゆる“EV-系” (EV = 効率的加硫) は硫黄加硫にしばしば使用され、使用される加硫加速剤は多くの場合チウラム化合物、たとえばテトラアルキルチウラムモノスルフィド (たとえばテトラメチルチウラムモノスルフィド)、テトラアルキルチウラムテトラスルフィド (たとえばテトラメチルチウラムテトラスルフィド)、および、好ましくはテトラアルキルチウラムジスルフィド (たとえば本件明細書中では以下 TMTD と呼ぶテトラメチルチウラムジスルフィド) である。これらのチウラム化合物はまた、その優れた効果の故に超加速剤とも呼ばれるが; これらは特に、その存在下において製造された加硫物の良好な熱空気抵抗性を生ずる。

【0004】 驚くべきことには、加硫を硫黄系中で、特にチウラム系中で実施する場合に、ポリカルボン酸の部分エステル、好ましくはジカルボン酸の半エステル、および特にその亜鉛塩を添加することにより、良好な加工

性を有するのみでなく、良好な圧縮硬化性および、とりわけ、良好な熱空気老化性をも有する加硫物につながるゴム組成物が得られることがここに見いだされた。

【0005】 したがって本発明は、重量百分率が使用するゴムの量を基準にしたものであるとして、0.1 ないし 2 重量%の任意に硫黄供与体の形状の硫黄、1 ないし 4.5 重量%の加硫加速剤、および0.5 ないし 6 重量%の、好ましくは1ないし 4 重量%の、特に1ないし 3 重量%のポリカルボン酸部分エステルまたはその塩を含有する、天然ゴム、ポリクロロブレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン/ブタジエン共重合体、ブタジエン/オレフィン共重合体、アクリロニトリル/ジエン共重合体またはアクリル酸エステル/ジエン共重合体を基剤とする加硫可能なゴム組成物に関するものである。

【0006】 本発明に従って使用されるゴムは公知物質であり、たとえばホフマン (W. Hofmann) の“ニトリルゴム (Nitrilkautschuk)” ベルリン協会 (Berliner Union Stuttgart) 1965 に、また、化学出版 (Verlag Chemie, Weinheim) により刊行されたウルマン工業化学事典, 第4版, 13巻 (1977) の“合成ゴム (Synthetischer Kautschuk)” に記載されている。

【0007】 本発明記載の方法に適したゴムは一般に 10 ないし 150、好ましくは 25 ないし 80 (ML 1 + 4) /100°C のムーニー粘性 (DIN 53 523) を有する。

【0008】 このゴムはまた、種々のゴムの混合物として使用することもできる。

【0009】 チアゾール以外にも、たとえばチウラムも加硫加速剤として使用することができる。チウラムは特に1ないし 3.5 重量%の、好ましくは1ないし 2.5 重量%の量で加速剤として使用する。チアゾール加速剤は、使用するゴムを基準にして0.5 ないし 3.0 重量%の、好ましくは 0.5 ないし 2.0 重量%の量で使用する、これらの加速剤は単独でも混合物としても使用することができる。

【0010】 加速剤の組み合わせには数種の個々の加速剤よりなるもの、たとえば 2.5 重量%の TMTD と 2 重量%の CBS とよりなるものが可能である (“実施例”の章を参照)。

【0011】 好ましいチウラム加速剤には、たとえば、そのアルキル基が一般には1ないし4個の、好ましくは1または2個の炭素原子を有するテトラアルキルチウラムモノ- およびポリスルフィドが含まれるが、置換基には環状脂肪族、芳香族または芳香脂肪族のものも可能である。

【0012】 好ましいチアゾール加速剤には、特に2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィド、ベンゾチアジル-2-シクロヘキシルスルフェナミド (CBS)、ベンゾチアジル-2-第3ブチルスルフェ

ナミド (TBBS)、N-モルホリノチオ-2-ベンゾチアゾール (MBS)、ベンゾチアジール-2-ジイソプロピルスルフェナミド (DIBS)、ベンゾチアジール-2-第3アミルスルフェナミド (AMZ)、ベンゾチアジールジシクロヘキシルスルフェナミド (DCBS) およびモルホリノチオカルボニルスルフェンモルホリド (OTOS) が含まれる。

【0013】上に既に述べたように、ポリカルボン酸部分エステルはまた、その塩の形状においても使用することができる。遊離のポリカルボン酸部分エステルは、特にゴム組成物がゴム技術者に周知されている適当な金属の反応性酸化物を含有する場合に使用することができる。

【0014】加硫促進剤として使用されるポリカルボン酸部分エステルおよびその塩は、好ましくはジ- およびトリカルボン酸部分エステル (ジカルボン酸エステルの場合には半エステル、トリカルボン酸エステルの場合にはジエステル) である。これには脂肪族ジカルボン酸、特に4ないし10個の炭素原子を有するもの (好ましくはアジピン酸、特にコハク酸およびグルタル酸) の、環状脂肪族 C_6-C_{12} -ジカルボン酸 (たとえばテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸) の、脂肪族 C_6-C_{12} -トリカルボン酸 (たとえばクエン酸) の、ならびに C_6-C_{14} -ベンゼンジ- およびトリカルボン酸 (フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメシン酸、トリメリット酸) の C_1-C_{18} 、好ましくは C_4-C_{18} -アルコールとのエステル化生成物が含まれる。アルコール成分には脂肪族、環状脂肪族、芳香脂肪族または芳香族のものが可能である。これらは (環状) オレフィン性 $C=C$ 二重結合を含有していても、ハロゲン置換基、たとえば塩素置換基を含有していてもよく、直鎖であっても枝分かれがあってもよい。好ましいアルコール成分には、メタノール、イソプロパノール、n-、イソ- および第3ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェノール類が含まれ、コハク酸モノオクチルエステル、グルタル酸モノブチルエステルおよびモノオクチルエステルが特に好ましい。

【0015】本発明に従って使用する部分エステルの塩のカチオンは、好ましくはアルカリ金属およびアルカリ土類金属、ならびに亜鉛から誘導されたものであり、亜鉛塩が特に好ましい。

【0016】加硫助剤ならびに必要な活性剤、充填剤たとえばカーボンブラック、可塑剤、老化防止性物質および/または加工助剤をゴムに、通常の量で、加硫の前に添加することができる。

【0017】最も重要な無機活性剤は金属酸化物、特に酸化亜鉛である。酸化マグネシウムまたは水酸化カルシウムも個々の場合に使用することができる。

【0018】使用する加工助剤にはたとえば脂肪酸、たとえばステアリン酸が可能である。各成分の混合は、通常の混合装置中で実行することができる。

【0019】好ましい混合装置は、ゴム工業で使用される通常の混練機、ローラー、内部混合機および混合押し機で、これらは一般に、毎秒1ないし1000の、好ましくは毎秒1ないし200の剪断速度で作動する。

【0020】本発明はさらに、各成分を混合することによる本発明記載のゴム組成物の製造に関するものでもあり、必要な“塊状体温度”は使用する特定の混合装置に応じて冷却水の温度、または回転速度、充填度により得られる。

【0021】加硫は100ないし200℃の、好ましくは120ないし180℃の温度で、任意に10ないし200バールの圧力下で実行することができる。

【0022】本件ゴム組成物の優れた加硫性、特に圧縮硬化性および熱空気老化性は、一般には熱調整処理なしでも得られるが、しばしば熱調整処理により改良され得る。

本発明に従って得られる加硫物は、良好な機械的性質のみならず圧縮硬化性、回復力および熱空気に対する抵抗性も特に重要な全ての目的に明らかに好適である。このことは、石油工業で使用される製品たとえばシールに、ならびに自動車工業の製品、たとえばボンネットの下の製品、およびシール、ホース、膜、ゴム-金属部品、緩衝剤およびブレーキ系に適合するが、機械工業の製品、ローラーおよびドラムにも適合し得る。

【0023】本件加硫物はまた、ラテックスの分野においても好適に使用されるが、この場合には、たとえばホフマン (W. Hofmann) の“加硫と加硫助剤 (Vulkanisation und Vulkanisations-hilfsmittel)” (バイエル社 (Bayer AG, Leverkusen) により1965年に出版された)、123ページ以下に記述されているように、加工に関して特別な基準が観察されなければならない。

【0024】

【実施例】45のムーニー粘性を有するブタジエン/アクリロニトリル共重合体 (バイエル社のペルブナン (Perbunan) N 3307 NS) を、以下の実施例用のゴムとして使用した。

【0025】ゴム組成物の製造は以下のようにして実施した：上記の重合体を最初に所要量の硫黄と、40℃のローラー温度の実験室用のローラーで混合した。ついで、このバッチを他の各成分および半エステルの亜鉛塩と、実験室用混練機中で、40℃の冷却水温度で3.5分間混合したが、加速剤はここでは混合しなかった；約135℃の塊状体温度に達した。塊状体を排出したのちに、これを100-105℃に冷却し、加速剤を添加した。1分後にこの組成物を再度排出し、1/2分後に装置を空けた。

【0026】表に示すようにしてプレス中で加硫物を製

造した。

【0027】

【表1】

	実施例				
	A	B	C	D	E
NBR ¹⁾	100	100	100	100	100
硫黄 ²⁾	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2
ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
酸化亜鉛	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
カーボンブラック N 500	45	45	45	45	45
スチレン化ジフェニルアミン ⁴⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
TMTD ⁶⁾	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
CBS ⁷⁾	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
コハク酸オクチル半エステルの亜鉛塩	—	2	—	—	—
グルタル酸オクチル半エステルの亜鉛塩	—	—	2	—	2
ムーニー粘性, ML 1+4/100℃	77	77	78	77	77
加硫 20 分/160℃, 2 mm の板 (S2 棒状体) (DIN 53 502 および 53 504)					
引張り強度 (MPa)	25	24	23	25	23
破断時伸長度 (%)	527	507	498	592	516
モジュラス M ₁₀₀ (MPa)	3.2	3.3	3.3	3.0	3.0
モジュラス M ₃₀₀ (MPa)	14.3	14.0	14.0	12.7	12.5
硬度, ショア A	66	68	68	67	68
DIN 53 517 試料物体 II による圧縮硬化					
70 時間/100℃ (%)	18.5	17.5	16.5	21.5	19.0
70 時間/125℃ (%)	28.0	27.5	27.0	33.0	30.5
小室状の炉中 135℃ における熱空気老化 (引張り強度 F および%破断時伸長度 D の初期値の保存) :					
10 日後の F _{rel} (%)	78	102	99	80	102
10 日後の D _{rel} (%)	25	37	39	22	45

使用した物質

- 1) バイエル社のペルブナン N 3307 NS
- 2) スパイダーブランドの硫黄 (不溶性硫黄)
- 3) バイエル社の酸化亜鉛 RS
- 4) バイエル社のブルカノックス (Vulkanox) DDA
- 5) バイエル社のブルカノックス ZMB 2
- 6) バイエル社のブルカチット (Vulkacit) チウラム C
- 7) バイエル社のブルカチット CZ

本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

【0028】1. 百分率が工程に投入される特定のゴムを基準にしたものであるとして、0.1 ないし 2 重量%の (任意に硫黄供与体の形状の) 硫黄、1 ないし 4.5 重量%の加硫加速剤、および 0.5 ないし 6 重量%のポリカルボン酸部分エステルまたはその塩を含有する、天然ゴム、ポリクロロブレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン/ブタジエン共重合体、ブタジエン/オレフィン共重合体、アクリロニトリル/ジエン共重合体またはアクリル酸エステル/ジエン共重合体を基剤とする加硫可能なゴム組成物。

30 【0029】2. ジカルボン酸および/またはトリカルボン酸の部分エステルの塩を使用することを特徴とする 1 記載のゴム組成物。

【0030】3. 上記の部分エステルのアルコール成分が 1 ないし 18 個の炭素原子を含有することを特徴とする 1 記載のゴム組成物。

【0031】4. 上記の部分エステルの酸成分が一連の脂肪族ジカルボン酸から選択したものであることを特徴とする 1 記載のゴム組成物。

40 【0032】5. 上記の部分エステルの酸成分が一連の C₈-C₁₄-ベンゼンジカルボン酸および C₈-C₁₄-ベンゼントリカルボン酸から選択したものであることを特徴とする 1 記載のゴム組成物。

【0033】6. ジカルボン酸および/またはトリカルボン酸の部分エステルの亜鉛塩を使用することを特徴とする 1 記載のゴム組成物。

【0034】7. 上記の各成分を混合することよりなる 1 ないし 6 記載のゴム組成物の製造方法。

【0035】8. 1 ないし 6 記載のゴム組成物の加硫物製造用の使用。

フロントページの続き

(72)発明者 トーマス・シヨル
ドイツ連邦共和国デー5060ベルギツシユグ
ラートバツハ2・アルテビツパーフユルタ
ーシユトラーセ24アー